UNIVERSITE CADI AYYAD FACULTE DES SCIENCES SEMLALIA DEPARTEMENT DE CHIMIE

MANUEL DE TRAVAUX PRATIQUES DE THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

FILIERE: SCIENCES DE LA MATIERE – CHIMIE

Module de Thermodynamique Chimique - Semestre S_4

SOMMAIRE

Avant Propos	1
Recommandations importantes	2
Conseils pour la rédaction des comptes rendus	3
Manipulations	
1- Détermination de la constante d'un équilibre chimique en phase l par la méthode des coefficients de partage	-
2- Grandeurs molaires partielles : Cas du volume dans une solution binaire	13

Avant Propos

La chimie est essentiellement une science expérimentale. La connaissance des lois qui la régissent doit s'accompagner de celle des techniques qui ont permis de les établir. Mais, la technique n'est pas une fin en soi, elle est un moyen de parvenir à un résultat déterminé.

Les travaux pratiques ont pour but de développer chez l'étudiant, à coté des qualités d'expérimentateur, la faculté d'interprétation qui permet de faire le lien entre la mesure et le phénomène physique.

Recommandations importantes

Pour votre sécurité et celle des autres et pour la bonne marche des travaux pratiques, observez les consignes données à cet objet :

Avant d'entrer dans la salle de TP

- Il est indispensable de bien préparer la manipulation avant de venir à la salle de TP.
- L'étudiant est sensé avoir assimilé les parties théoriques et pratiques déjà vues dans les modules S1, S2, S3 et S4. En particulier les lois de dilution, le choix des indicateurs colorés, l'utilisation des différents matériels déjà utilisés, ...etc.

Pendant la séance de travaux pratiques :

- Bien réfléchir avant d'agir.
- Il est interdit de fumer ou de manger dans une salle de TP.
- Un silence relatif est exigé.
- Manipulez avec délicatesse en respectant les consignes relatives à chaque manipulation.
- Ne manipulez pas de produits inflammables à proximité d'une flamme ou d'un solide incandescent.
- Ne jetez pas les produits insolubles ou organiques dans les éviers.
- Des flacons de récupérations de produits chimiques sont mis à votre disposition.
- Toute casse ou défectuosité du matériel doit être signalées.
- Il est interdit de déplacer le matériel et les flacons de produits chimiques d'une paillasse à l'autre.

Avant de quitter la salle de TP

- Laisser la paillasse ainsi que la verrerie en parfait état de propreté.
- Ranger le matériel après utilisation.

Important:

- Le port de la blouse est obligatoire. Toute absence non justifiée sera sanctionnée
- La façon de travailler est très importante et une note sera attribuée à chaque étudiant.

Conseils pour la rédaction des comptes rendus

Une très grande importance est attachée au compte rendu et à sa présentation. Sans qu'il soit une copie du polycopié : il doit être aussi clair que possible et comprendre les rubriques suivantes :

But de la manipulation

Exposé de la théorie

- Il s'agit d'exposer à la fois la théorie nécessaire à la compréhension du principe de la mesure et celle nécessaire à l'interprétation des résultats obtenus.
- Résumé du mode opératoire : Il faut donner brièvement les indications qui décrivent la méthode utilisée (parfois un schéma clair vaut mieux qu'un long discours).

Résultats des mesures

- Il est préférable que les résultats soient donnés sous forme de tableaux et des courbes. Les différentes colonnes des tableaux doivent porter les indications adéquates pour que la signification des nombres soit claire.
- Les graphiques servent à mettre en évidence les relations qui existent entre les variables.
- Les points expérimentaux doivent être mis en évidence sur le graphique (entourés d'un cercle ou représentés par une croix).
- Les calculs doivent être exposés clairement et les résultats demandés mis en évidence.
- N'oublier pas d'interpréter les résultats expérimentaux et d'en tirer les remarques et les conclusions en discutant la précision des mesures, des résultats, des causes d'erreurs de manipulation et des difficultés rencontrées.

DETERMINATION DE LA CONSTANTE D'UN EQUILIBRE CHIMIQUE EN PHASE LIQUIDE PAR LA METHODE DES COEFFICIENTS DE PARTAGE

I- Rappels théoriques

I-1-. Potentiel chimique

Considérons deux phases α et β en contact entre elle. On dit qu'elles sont en équilibre thermique (équilibre de température) lorsque :

$$T_{\alpha} = T_{\beta}$$

Elles sont en équilibre mécanique (équilibre de pression) lorsque :

$$P_{\alpha} = P_{\beta}$$

Lorsqu'une substance i peut exister dans deux phases différentes α et β en contact, l'équilibre thermodynamique (équilibre de composition) est défini par l'égalité du potentiel chimique de la substance i dans les deux phases :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

Par définition, lorsque deux phases différentes sont accessibles à une substance, celle qui est stable, dans des conditions bien précises, est celle dont le potentiel chimique est le plus faible. Il en résulte l'existence de domaine de stabilité pour chaque phase.

Le potentiel chimique d'une substance est par définition l'enthalpie libre molaire partielle de cette substance à température et pression constante.

$$\mu_{i} = \overline{G_{i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial_{n_{i}}}\right)_{T,P,n_{i}}$$

Considérons une substance A soluble dans deux solvants S et S' non miscibles et formants un mélange hétérogène. On peut attribuer à ce système une fonction enthalpie libre qui peut s'exprimer en fonction des potentiels chimiques des différentes espèces du système :

$$G = n_S \mu_S + n_{S'} \mu_{S'} + n_A \mu_A + n'_A \mu'_A$$
 (1)

avec

 n_S le nombre de moles du solvant S de potentiel chimique μ_S $n_{S'}$ le nombre de moles du solvant S' de potentiel chimique $\mu_{S'}$ n_A le nombre de moles de la substance A de potentiel chimique μ_A dans S n'_A le nombre de moles de la substance A, de potentiel chimique μ'_A dans S'.

Le potentiel chimique d'une substance est défini par :

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(a_i)$$

où μ_i^* est le potentiel chimique standard du constituant i pur et (a_i) son activité dans la solution. Dans le cas où la solution est diluée, on peut confondre activité (a_i) et concentration (c_i) . Dans ce cas, cette équation devient :

$$\mu_{i} = \mu_{i}^{*} + RT \ln(c_{i}) \tag{2}$$

Ainsi pour les solvants présents en grande quantité :

$$\mu_{S} = \mu_{i}^{*}$$

$$\mu_{S'} = \mu_{S'}^{*}$$

L'enthalpie libre totale s'écrit donc :

$$G = n_S \mu_S^* + n_{S'} \mu_{S'}^* + n_A \mu_A + n'_A \mu'_A$$

Par différentiation de cette équation et sachant que n_S et n_{S'} sont constants, on obtient :

$$dG = n_S d\mu_S^* + n_{S'} d\mu_{S'}^* + n_A d\mu_A + n'_A d\mu'_A + \mu_A dn_A + \mu'_A dn'_A$$
(3)

La différentielle de l'enthalpie libre s'écrit autrement en fonction de la température et la pression :

$$dG = -Sdt + VdP + \sum_{i} \mu_{i} dn_{i}$$

Soit dans ce cas:

$$dG = -SdT + VdP + \mu_{A} dn_{A} + \mu'_{A} dn'_{A}$$
 (4)

 μ_S^* et $\mu_{S'}^*$ étant dépendant uniquement de la température, l'analogie des équations (3) et (4) à température et pression constantes donne :

$$n_A d\mu_A + n'_A d\mu'_A = 0$$

C'est l'équation de Gibbs – Duhem qui permet de réécrire l'équation (3) :

$$dG = \mu_A dn_A + \mu'_A dn'_A$$

De plus, lorsque dn_A moles de A passent du solvant S vers le solvant S',

$$dn_A = -dn'_A = dn$$

La relation (3) devient :

$$dG = (\mu_A - \mu'_A)dn$$

Le système atteindra un équilibre stable quand G sera minimale (dG = 0). A ce moment :

$$\mu_A = \mu'_A$$

Ainsi à l'équilibre, à température et pression constantes, le potentiel chimique de A est le même dans les deux solvants. On parle alors d'équilibre de partage de la substance A dans les deux solvants.

I-2- Coefficient de partage

L'égalité des potentiels chimique permet d'écrire conformément à la relation (2) :

$$\ln\left(\frac{c'_A}{c_A}\right) = -\frac{1}{RT}\left(\mu_A^{*'} - \mu_A^*\right)$$

ou bien

$$\frac{c'_A}{c_A} = q_T \tag{5}$$

A température donnée, le rapport $[c'_A/c_A]$ atteint une valeur constante indépendante des concentrations initiales. q_T s'appelle coefficient de partage de la substance A entre les solvants S et S' à la température T.

II- Principe de détermination de la constante d'équilibre Kc

Considérons la réaction réversible :

$$KI(aq) + I_2(aq)$$
 $KI_3(aq)$

que l'on écrit sous la forme ionique :

$$I^{\text{-}}(aq) + I_2^{\text{-}}(aq)$$
 \longrightarrow $I_3^{\text{--}}(aq)$

Cette réaction se produit en solution aqueuse et montre pourquoi l'iode est soluble dans une réaction aqueuse d'iodure de potassium que dans l'eau pure. La constante d'équilibre que nous voulons déterminer, rapportée aux concentrations, s'écrit en phase aqueuse :

$$K_C = \frac{[I_3^-]}{[I^-][I_2]}$$
 (6)

La détermination de la constante d'équilibre Kc en milieu aqueux revient à la détermination, pour une solution quelconque à l'équilibre, des termes de ce rapport :

- la concentration à l'équilibre en iode libre $[I_{2(aq)}]$
- la concentration à l'équilibre en iode combiné [I_{3 (aq)}]
- la concentration à l'équilibre en iodure $[\Gamma_{(aq)}]$

D'une manière générale, l'iode peut être dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium. Cependant, dans le cas présent, sa concentration ne peut être déterminée directement par dosage, puisque le thiosulfate dose à la fois l'iode sous forme libre $[I_{2(aq)}]$ et sous forme combinée $[I_{3(aq)}]$. Pour la détermination de la concentration en iode libre $[I_{2(aq)}]$, on se servira du coefficient de partage de l'iode entre deux solvants parfaitement non miscibles :

- l'eau de masse volumique $\rho = 0.997 \text{ g.cm}^{-3} \text{ à } 25^{\circ}\text{C},$
- l'hexane de masse volumique $\rho = 0.66 \text{ g.cm}^{-3} \text{ à } 25^{\circ}\text{C}$

En effet, lorsque la réaction (1) aura atteint son équilibre, il existera deux équilibres simultanés :

$$I^{-}(aq) + I_{2}(aq)$$
 \longrightarrow $I_{3}^{-}(aq)$ $I_{2}(org)$ \longrightarrow $I_{2}(aq)$

Ce second équilibre met en jeu le coefficient de partage q_T de l'iode entre la phase organique (Hexane) et la phase aqueuse (eau).

La phase organique et la phase aqueuse n'étant pas miscibles, il est possible de les séparer par décantation. Et puisque la loi de partage ne s'applique qu'à l'espèce commune aux deux phases, la concentration en iode libre $I_2(aq)$ dans la solution aqueuse d'iodure de potassium peut être déterminée par :

$$\left[I_{2(aq)}\right] = \frac{\left[I_{2(org)}\right]}{q_T} \tag{7}$$

Ce qui permet de calculer le premier terme du rapport de la relation (6), en dosant l'iode dissous dans la phase organique. Les deux autres termes du rapport seront calculés grâce à un dosage de la phase aqueuse :

$$\begin{bmatrix} I_{2(aq)} \end{bmatrix} = \frac{[I_{2(org)}]}{q_{T}}$$

$$\begin{bmatrix} I_{3}^{-} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_{2total(aq)} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} I_{2(aq)} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} I_{(aq)}^{-} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_{initial(aq)} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} I_{3(aq)}^{-} \end{bmatrix}$$
(9)

$$['(aq)] = ['initial(aq)] = ['3(aq)]$$

III- But de la manipulation

Lorsque l'iode est ajouté à une solution aqueuse d'iodure de potassium, par agitation du mélange, une partie de l'iode passe dans la phase aqueuse et on obtient une solution de couleur foncée qui est le siège de la réaction équilibrée (1).

Dans le cadre de cette manipulation, on se propose de déterminer expérimentalement la valeur de la constante d'équilibre Kc de cet équilibre en phase aqueuse et de voir l'influence de la concentration de l'ion iodure sur le partage de l'iode entre deux phases parfaitement non miscibles.

IV- Matériel et Produits

- Agitateur magnétique
- Thermomètre
- Ampoule à décanter
- Burette
- Fioles de 100 cc
- Béchers de 100 cc
- Erlenmeyers de 100 cc, 250 cc
- Pipettes de 5 cc, 10 cc, 20 cc et 50 cc
- Poire pro pipette
- Solution d'hexane saturée en iode
- Solution aqueuse fraîche de thiosulfate de sodium penta hydraté
- Solution aqueuse d'iodure de potassium
- Acétone
- Solution d'indicateur coloré.

V- Manipulation

V-1-. Détermination du coefficient de partage

→ Dans un erlenmeyer de 250 cm³, mettre 100 cm³ d'eau déminéralisée puis ajouter à l'aide de l'éprouvette 15 cm³ d'une solution saturée d'iode dans l'hexane.

- Boucher bien l'erlenmeyer et agiter le mélange à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 15 minutes.
- → Pendant ce temps, préparer une solution aqueuse fraîche de thiosulfate de sodium (5.10⁻² M) et la placer dans la burette.
- → Verser ensuite le mélange dans une ampoule à décanter parfaitement sèche, agiter et relever la température du mélange avant de séparer les deux phases.
- → A l'aide d'une solution réductrice de thiosulfate de sodium (5.10⁻² M), doser 5 cm³ de la solution organique pour déterminer la concentration d'iode dans cette phase ([I₂]_{org}). Essayer de faire deux dosages pour avoir une bonne précision. On utilisera, si c'est nécessaire, un indicateur coloré approprié.
- → Doser de même 50 cm³ de la phase aqueuse pour déterminer la concentration $[I_2]_{aq}$.
- → Déterminer la valeur du coefficient de partage q_T à la température mesurée :

$$q_T = \frac{[I_{2(org)}]}{[I_{2(aq)}]}$$

Remarques:

- Le dosage de l'iode dans la phase organique par le thiosulfate présent dans la phase aqueuse est très délicat et mérite beaucoup d'attention. L'agent neutralisant $(S_2O_3^{2-})$ et l'espèce neutralisée (I_2) existent séparément dans deux phases différentes complètement immiscibles. En versant la solution de thiosulfate, il faudra attendre suffisamment pour que l'iode passe dans la phase aqueuse avant d'être neutralisé.
- Dans le cas où la concentration de l'iode dans phase aqueuse s'avère trop faible (cas où le volume de thiosulfate n'est pas significatif), le coefficient de partage pourra être déterminé connaissant la concentration en iode dans la solution saturée de départ de concentration s :

$$q_T = \frac{\left[I_{2(org)}\right]}{\left(s - \left[I_{2(org)}\right]\right)}$$

V-2. Détermination de la constante d'équilibre Kc

→ Dans un erlenmeyer de 250 cm³, mettre 100 cm³ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium (4.10⁻² M) puis ajouter 15 cm³ d'une solution saturée d'iode dans l'hexane.

- → Boucher bien l'erlenmeyer et agiter le mélange à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 15 minutes.
- → Pendant ce temps, préparer une solution aqueuse fraîche de thiosulfate de sodium (5.10⁻² M) et la placer dans la burette.
- → Verser ensuite le mélange dans une ampoule à décanter parfaitement sèche, agiter et relever la température du mélange avant de séparer les deux phases.
- → A l'aide d'une solution réductrice de thiosulfate de sodium (5.10⁻² M), doser 5 cm³ de la solution organique pour déterminer la concentration d'iode dans cette phase ([I₂]_{org}). Essayer de faire deux dosages pour avoir une bonne précision. On utilisera, si c'est nécessaire, un indicateur coloré approprié.
- → Doser de même 50 cm³ de la phase aqueuse pour déterminer la concentration [I_{2, aq. total}.]

V-3- Influence de la concentration initiale d'iodure de potassium

La manipulation précédente sera répétée intégralement en utilisant un mélange constitué de 15 cm³ d'une solution saturée d'iode dans l'hexane et 100 cm³ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium (10⁻¹ M).

Précautions de manipulation

- Ne pas jeter les solutions dans les éviers. Récupérer les solutions organiques et aqueuses dans des flacons de récupération.
- Rincer avec de l'acétone puis récupérer la solution de rinçage dans un flacon de récupération.

VI- Résultats

- → Ecrire les réactions d'oxydoréduction et la réaction globale mises en jeu.
- → Déterminer la valeur du coefficient de partage de l'iode entre l'hexane et l'eau à la température de l'expérience que l'on notera.
- → Déterminer et comparer les valeurs de la constante d'équilibre Kc à partir des manipulations V-2 et V-3.
- → Discuter l'effet de la concentration initiale d'iodure de potassium sur le partage de l'iode.

GRANDEURS MOLAIRES PARTIELLES

CAS DU VOLUME DANS UNE SOLUTION BINAIRE

I- Rappels théoriques

I-1- Introduction

La valeur d'une grandeur extensive dans un système homogène est déterminée par l'état du système, par la quantité de substance en présence ainsi que par les conditions de température et de pression.

Si X est une grandeur extensive, elle peut s'écrire sous la forme :

$$X = f(T, P, n_1, n_2,, n_i)$$

n_i représente le nombre de mole du constituant i dans le système.

Par différentiation, il vient que :

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_{i} \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,n_j} dn_i$$

La dérivée $\left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$ représente la grandeur molaire partielle $\overline{X_i}$ du

constituant i.

Si on se place dans des conditions de température et de pression constantes, la différentielle se simplifie et s'écrit :

$$dX = \overline{X_1} dn_1 + \overline{X_2} dn_2 + \dots + \overline{X_2} dn_i$$

I-2- Application au cas du volume d'une solution binaire

Considérons un système à deux constituants non réagissants entre eux. Prenons l'exemple de l'eau (1) et de l'éthanol (2). Le volume molaire de l'eau est égal à $V_1^* = 18 \text{cm}^3 \text{.mol}^{-1}$. Lorsqu'on ajoute une mole d'eau à un très grand volume d'éthanol pur, le volume global n'augmente que de 14 cm³ au lieu de 18 cm^3 . La raison est que les molécules d'eau et d'éthanol sont très différentes ; elles présentent des interactions tout à fait différentes de celles existant entre molécules d'eau ou entre molécules d'éthanol. Dans une solution eau – éthanol, les espèces en présence ne s'agglomèrent pas de la même manière quand on les

mélange. La quantité 14 cm³ représente le "volume molaire partiel" de l'eau dans l'éthanol pur.

Ajoutons une mole d'eau à un grand volume d'une solution de composition bien connue ; ce mélange est pris en grand excès afin que l'adjonction d'une mole d'eau ne change pratiquement pas la composition de la solution. Dans ces conditions, l'accroissement de volume est différent de V_1^* et vaut :

$$\Delta V = \overline{V_1}$$

 $\overline{V_1}$ le volume molaire partiel de l'eau dans cette solution. Dans le cas par exemple d'une solution de composition $x_{\text{\'e}thanol} = 0,5$, le volume molaire partiel de l'eau dans cette solution est de $17 \text{ cm}^3 \text{.mol}^{-1}$.

Lorsqu'on ajoute n_1 mole d'eau à un grand volume d'une solution de composition bien donnée, l'accroissement de volume est :

$$\Delta V = n_1 \overline{V_1}$$

Pour l'ajout d'une quantité infinitésimale dn₁ à un échantillon fini d'une solution donnée, l'accroissement de volume s'écrit :

$$dV = \overline{V_1} dn_1$$

De la même manière, le volume molaire de l'éthanol pur est de $58 \text{ cm}^3 \text{.mol}^{-1}$. Lorsqu'on ajoute une mole d'éthanol dans un très grand volume d'eau pure, le volume global n'augmente que de 54 cm^3 au lieu de 58 cm^3 . La quantité 54 cm^3 représente le «volume molaire partiel» de l'éthanol dans l'eau pur. Lorsqu'on ajoute n_2 mole d'éthanol à un grand volume d'une solution de composition bien connue l'accroissement de volume est fonction du volume molaire partiel de l'éthanol $\overline{V_2}$ dans la solution considérée :

$$\Delta V = n_2 \overline{V_2}$$

et pour un ajout d'une quantité infinitésimale dn₂ à une solution donnée, l'accroissement de volume est :

$$dV = \overline{V_2} dn_2$$

Les volumes molaires partiels $\overline{V_1}$ et $\overline{V_2}$ dépendent de la température, de la pression et de la composition. Ce sont des grandeurs intensives.

L'ordre de grandeur des volumes molaires partiels dépend de la nature des interactions entre les constituants de la solution dans les conditions imposées. Les effets de ces interactions sont difficiles à prévoir théoriquement, mais le résultat global peut être exprimé facilement. Dans le cas spécial de solution idéale, le volume molaire partiel de chaque constituant est égal au volume molaire du constituant pur.

Lorsqu'on ajoute cette fois dn₁ moles d'un constituant (1) et dn₂ moles d'un constituant (2), les volumes molaires partiels permettent d'atteindre la variation globale du volume :

$$dV = \overline{V_1} dn_1 + \overline{V_2} dn_2 \tag{1}$$

Cette variation peut être positive dans le cas d'une expansion du volume et négative dans le cas d'une contraction.

Le volume est une grandeur extensive qu'on peut écrire à température et à pression constantes:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1} dn_2$$
 (2)

Les volumes molaires partiels sont définis en identifiant les relations (1) et (2) par:

$$\overline{\mathbf{V}_{1}} = \left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \mathbf{n}_{1}}\right)_{\mathbf{T}, \mathbf{P}, \mathbf{n}_{2}} \tag{3}$$

$$\overline{V_{1}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{1}}\right)_{T,P,n_{2}}$$

$$\overline{V_{2}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{2}}\right)_{T,P,n_{1}}$$
(4)

Les volumes molaires partiels permettent d'atteindre le volume total d'un mélange de composition donnée. Le volume total de la solution qui contient n₁ mole du constituant (1) et n_2 mole du constituant (2) vaut :

$$V = n_1 \overline{V_1} + n_2 \overline{V_2} \tag{5}$$

Cette relation peut également être obtenue par intégration de la relation (1) à composition constante c'est-à-dire à $\overline{V_1}$ et $\overline{V_2}$ constants, depuis des échantillons de masse pratiquement nulle jusqu'à l'échantillon considéré qui renferme n₁ moles du constituant (1) et n_2 moles du constituant (2).

D'après cette équation, on peut s'attendre à une variation de volume due à une variation dn_1 , dn_2 , $d\overline{V_1}$ ou $d\overline{V_2}$. L'expression algébrique de la variation globale de V s'écrit:

$$dV = \overline{V_1} dn_1 + \overline{V_2} dn_2 + n_1 d\overline{V_1} + n_2 d\overline{V_2}$$
 (6)

En identifiant (1) à (6) à température et pression constantes, il s'avère que :

$$n_1 d\overline{V_1} + n_2 d\overline{V_2} = 0 \tag{7}$$

C'est l'équation de Gibbs – Duhem. Cette relation est très importante puisqu'elle montre que les volumes molaires partiels ne peuvent pas varier indépendamment les uns des autres ; l'augmentation du volume molaire partiel d'un constituant s'accompagne fidèlement de la diminution de celui de l'autre et vice versa. Cette équation peut être généralisée à un système à plusieurs constituants :

$$\sum_{i} (n_i d\overline{V_i}) = 0$$

Remarque:

Les définitions précédentes et leur interprétation peuvent être étendues à tout système contenant plus de deux constituants et également à toute grandeur thermodynamique extensive X telle que H, S, G, U, cp, ...etc.

II- Principe

La manière la plus simple pour déterminer le volume molaire partiel d'un constituant i serait de porter la variation de volume de la solution, correspondant à divers concentrations, en fonction du nombre de mole n_i et de déterminer la pente $(\partial V/\partial n_i)_{T,\ P,\ nj}$. Cependant, cette méthode ne sera pas retenue car la valeur du volume de la solution ne pourra pas être déterminée avec une précision convenable.

Pour palier à cette difficulté, on aura recours au volume molaire apparent du soluté dans la solution.

L'additivité des volumes des corps purs ne peut pas se conserver au cours d'un mélange de deux constituants (1) et (2) :

$$V \neq n_1 V_1^* + n_2 V_2^*$$

Elle le pourra être en tenant compte des interactions entre molécules par l'utilisation des volumes molaires partiels :

$$V = n_1 \overline{V_1} + n_2 \overline{V_2}$$

Cependant, l'additivité peut se conserver en utilisant le volume molaire du solvant pur (constituant 1) :

$$V = n_1 V_1^* + n_2 \varphi_2 \tag{8}$$

 φ_2 s'appelle volume molaire apparent du constituant (2).

Les volumes molaires partiels sont tous deux liés au volume molaire apparent par :

$$\overline{V_2} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1} = \varphi_2 + n_2 \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1} \tag{9}$$

et comme

$$\overline{V_1} = \frac{(V - n_2 \overline{V_2})}{n_1}$$

c'est-à-dire

$$\overline{\mathbf{V}_{1}} = \mathbf{V}_{1}^{*} - \frac{\mathbf{n}_{2}^{2}}{\mathbf{n}_{1}} \left(\frac{\partial \varphi_{2}}{\partial \mathbf{n}_{2}} \right)_{\mathbf{T}, \mathbf{P}, \mathbf{n}_{1}}$$
(10)

La détermination de φ_2 permet d'atteindre les volumes molaires partiels du soluté et du solvant.

Lorsque la concentration de la solution est exprimée en terme de molalité m qui représente le nombre de moles de soluté qui correspondent à 1000 g de solvant, les équations (9) et (10) deviennent :

$$\overline{V_2} = \varphi_2 + m \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial m} \right)_{T, P} \tag{11}$$

$$\overline{V_1} = V_1^* - \left(\frac{M_1}{1000}\right) m^2 \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial m}\right)_{T,P}$$
 (12)

En effet, ϕ_2 peut être calculé à partir de la masse volumique ρ de la solution. Si M_1 et M_2 représentent respectivement les masses molaires du solvant et du soluté, on a d'après la relation (8) :

$$\phi_2 = \frac{1}{n_2} \left(\frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{\rho} - n_1 V_1^* \right)$$

Cette équation devient en fonction de la molalité :

$$\phi_2 = \frac{1000}{m} \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) + \frac{M_2}{\rho}$$

où ρ_1 désigne la masse volumique du constituant (1) utilisé comme solvant et ρ celle de la solution.

Ainsi, la détermination expérimentale de la masse volumique ρ de la solution en fonction de la molalité m permet de calculer le volume molaire apparent du soluté ϕ_2 .

Pour calculer $(\partial \phi_2/\partial m)_{T,P}$ il faudra construire un graphique de la variation du volume molaire apparent ϕ_2 en fonction de la molalité m et en déduire la pente. Dans le cas des électrolytes, on admet que le volume molaire apparent croît linéairement avec la racine carrée de la molalité :

$$\varphi_2 = \varphi_0 + a\sqrt{m}$$

Les équations (11) et (12) deviennent :

$$\overline{V_2} = \varphi_0 + \frac{3\sqrt{m}}{2} \left(\frac{d\varphi_2}{d\sqrt{m}} \right)_{T,P}$$
 (13)

$$\overline{V_1} = V_1^* - \left(\frac{M_1}{1000}\right) \frac{m\sqrt{m}}{2} \left(\frac{d\varphi_2}{d\sqrt{m}}\right)_{T.P}$$
(14)

III- But de la manipulation

On se propose d'étudier les volumes molaires partiels des constituants d'une solution aqueuse binaire en fonction de la composition à température et à pression constantes.

VI- Matériel et Produits

- Balance de précision,
- Bain thermorégulé,
- Thermomètre,
- Pycnomètres,
- Fioles 200 cc et 100 cc,
- Béchers de 100 cc,
- Produit (NaCl, KCl, éthanol, ...)

V- Manipulation

- → Préparer 250 cm³ d'une solution aqueuse de sel de concentration 3 M; la masse doit être connue avec précision.
- → A partir de cette solution, préparer des solutions 1,5 M, 0,75 M et 0,3 M.
- \rightarrow Peser quatre pycnomètres vides et initialement secs (masse m_0).
- → Remplir délicatement les pycnomètres par les quatre solutions jusqu'à débordement de la solution.
 - → Boucher les pycnomètres. Le niveau du liquide doit déborder du capillaire.
 - → Placer les pycnomètres dans un bain thermostaté pendant 15 minutes.
 - → Une fois que l'équilibre thermique est atteint, ajuster le niveau du liquide des pycnomètres.
 - → Sécher l'extérieur du pycnomètre.
 - \rightarrow Peser les pycnomètres remplis de solution et en déduire la masse de la solution (masse m_s).

- Pour déterminer le volume exact des pycnomètres, on se servira généralement d'un liquide de masse volumique connue à la température de l'expérience. Par exemple, l'eau, le mercure, l'alcool,...etc. On utilisera l'eau distillée dans cette manipulation.
- \rightarrow Procéder de la même manière en remplissant les pycnomètres avec de l'eau distillée (masse m_e).

Précautions à prendre

Vue la précision de cette manipulation

- → Veuillez à ne pas interchanger les pycnomètres et leurs capillaires vis-àvis des solutions.
- → L'ajustement du niveau du liquide dans le capillaire doit être fait dans le bain thermostaté où la température est vraiment constante. La densité d'une solution est très sensible à la température.
- → Il ne doit pas y avoir de bulles d'air ni dans le pycnomètre ni dans le capillaire sinon, le volume de la solution est différent de celui du pycnomètre.
- → Noter bien la densité de l'eau distillée correspondant à la température de la manipulation.

VI- Résultats

1- Démonter la relation
$$m = \frac{1000 C}{1000 \rho - M_2 C}$$

- 2- Etablir l'équation du volume molaire apparent du sel en fonction de la molarité c.
- 3- Présenter les résultats sous forme de tableau.
- 4- Tracer les variations de ϕ_2 en en fonction de \sqrt{m} et en déduire la pente et ϕ_0 .
- 5- Calculer $\overline{V_1}$ et $\overline{V_2}$ pour chaque solution et tracer leurs évolutions en fonction de m sur un même papier millimétré. Penser à utiliser des échelles convenables.
- 6- Quelle conclusion pouvez-vous tirer de cette étude ?